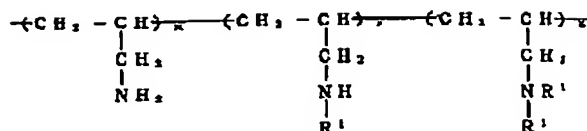


## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11021321  
 PUBLICATION DATE : 26-01-99  
 APPLICATION DATE : 30-06-97  
 APPLICATION NUMBER : 09187236



APPLICANT : NITTO BOSEKI CO LTD;

INVENTOR : HAYASHI IKUO;

INT.CL. : C08F226/02 C08F 8/00 C09K 3/18  
 C09K 9/02

TITLE : POLYALLYLAMINE DERIVATIVE, ITS  
 PRODUCTION AND  
 THERMOREVERSIBLE HYDROPHILIC  
 AND HYDROPHOBIC MATERIAL  
 USING THE SAME



I

II

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyallylamine derivative capable of being used as a novel thermoreversible hydrophilic and hydrophobic material by reacting the polyallylamine with an epoxy compound.

SOLUTION: While at most 200 mol.%, based on the polyallylamine monomer units, epoxy compound represented by formula II (wherein R<sup>2</sup> is a 1-8C alkyl or an alkoxymethyl) is being added to an aqueous solution of polyallylamine at 20-60°C, they are reacted with each other to obtain a polyallylamine derivative mainly consisting of a component of formula I (wherein R<sup>1</sup> is -CH<sub>2</sub>CH(OH) R<sup>2</sup>; R<sup>2</sup> is as defined in formula II; x, y and z are the molar fractions of the structural units, respectively; x is in the range: 0 ≤ x < 1; y is in the range: 0 ≤ y ≤ 1; z is in the range: 0 ≤ z ≤ 1; and y and z can not be 0 simultaneously). When this derivative is used as a thermoreversibly hydrophilic and hydrophobic material, the occurrence of phase transition can be controlled by changing its concentration, the concentration of common salt added and the pH.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-21321

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月26日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 226/02

C 0 8 F 226/02

8/00

8/00

C 0 9 K 3/18

1 0 1

C 0 9 K 3/18

1 0 1

9/02

9/02

C

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平9-187236

(22) 出願日

平成9年(1997) 6月30日

(71) 出願人 000003975

日東紡績株式会社

福島県福島市郷野目字東1番地

(72) 発明者 藤田 康弘

福島県郡山市富久山町久保田字大原198

(72) 発明者 加藤 正

福島県郡山市富久山町久保田字愛宕32-13

(72) 発明者 遠藤 忠雄

福島県郡山市富久山町久保田字下河原31-9

(72) 発明者 竹内 実

福島県郡山市富久山町福原字塩島1C-13

(72) 発明者 林 郁夫

福島県郡山市富久山町久保田字愛宕55-10

(54) 【発明の名称】 ポリアリルアミン誘導体、その製造方法、及びそれを用いた親水性・疎水性熱可逆型材料

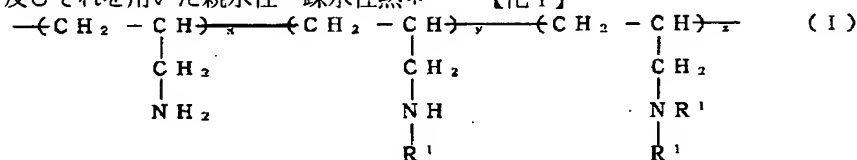
(57) 【要約】

\* 可逆型材料を提供する。

【課題】 本発明は、新規なポリアリルアミン誘導体、その製造方法、及びそれを用いた親水性・疎水性熱\*

【解決手段】 本発明は、一般式

【化1】

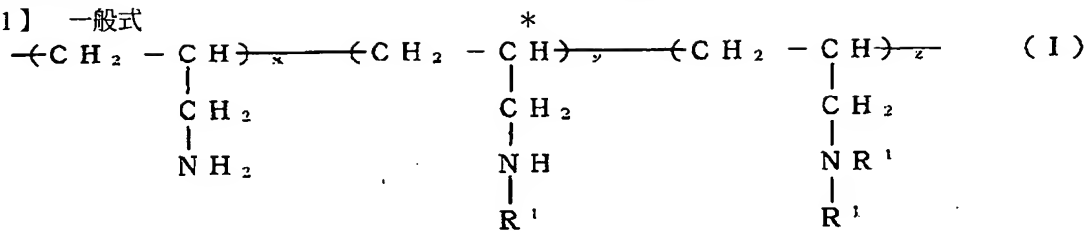


[式中、 $\text{R}^1$  は  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^2$  を示し(ただし、 $\text{R}^2$  は、炭素数1~8のアルキル基またはアルコキシメチル基を示す)、 $x$  は  $0 \leq x < 1$  を示し、 $y$  は  $0 \leq y \leq 1$  を示し、 $z$  は  $0 \leq z \leq 1$  を示し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  は

それぞれの構成単位のマール分率を示し、 $y$  と  $z$  が共に0であることはない]を主要構成成分として含むポリアリルアミン誘導体である。

## 【特許請求の範囲】

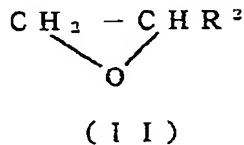
## 【請求項1】 一般式



【式中、 $\text{R}^1$  は  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^2$  を示し（ただし、 $\text{R}^2$  は、炭素数1～8のアルキル基またはアルコキシメチル基を示す）、 $x$  は  $0 \leq x < 1$  を示し、 $y$  は  $0 \leq y \leq 1$  を示し、 $z$  は  $0 \leq z \leq 1$  を示し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  はそれぞれの構成単位のマール分率を示し、 $y$  と  $z$  が共に0であることはない】を主要構成成分として含むポリアリルアミン誘導体。

## 【請求項2】 ポリアリルアミンと、一般式

## 【化2】



（ただし、 $\text{R}^2$  は、炭素数1～8のアルキル基またはアルコキシメチル基を示す）で表わされるエポキシ化合物とを反応させることを特徴とする、請求項1のポリアリルアミン誘導体の製造方法。

【請求項3】 反応する際の溶媒が水である請求項2の製造方法。

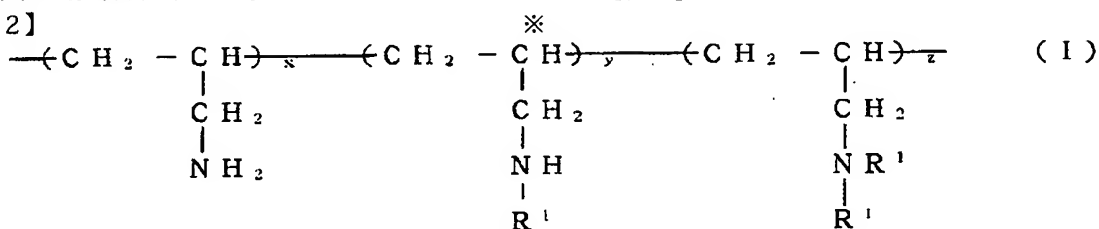
【請求項4】 請求項1のポリアリルアミン誘導体と、水とを含む親水性・疎水性熱可逆型材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なポリアリルアミン誘導体、その製造方法、及びそれを用いた親水性・疎水性熱可逆型材料に関する。

## 【0002】



【式中、 $\text{R}^1$  は  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^2$  を示し（ただし、 $\text{R}^2$  は、炭素数1～8のアルキル基またはアルコキシメチル基を示す）、 $x$  は  $0 \leq x < 1$  を示し、 $y$  は  $0 \leq y \leq 1$  を示し、 $z$  は  $0 \leq z \leq 1$  を示し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  はそれぞれの構成単位のマール分率を示し、 $y$  と  $z$  が共に0であることはない】を主要構成成分として含むポリアリルアミン誘導体である。また、本発明は、ポリアリルアミンと、一般式

## \* 【化1】

※ 【従来の技術】ポリアリルアミンは、側鎖にアミノ基を有する独特な構造を有する高分子であり、また、水に良く溶け、水中でプラスに荷電するカチオン系高分子である。ポリアリルアミンは、その特異的な性質を利用して、反応性染料用染料固着剤、直接染料用染料固着剤、インクジェット記録用紙処理剤等、多くの分野で使用されている。また、ハロゲン化銀写真感光材料、徐放性医薬組成物、イオン交換樹脂、機能膜等の分野でポリアリルアミンを使用することが提案されている。一方、ポリアリルアミンの側鎖のアミノ基を種々の置換アミノ基に変えたポリアリルアミン誘導体は、ポリアリルアミンと比べて異なる性質と用途を有する可能性があり、そのため、さらに新規なポリアリルアミン誘導体が求められている。

【0003】また、ポリアリルアミン誘導体等のポリカチオン系高分子を含む親水性・疎水性熱可逆型材料は少ないが、遮光材料等の種々の分野で新規な親水性・疎水性熱可逆型材料の提供が求められている。

## 【0004】

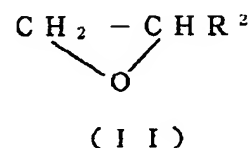
【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、新規なポリアリルアミン誘導体、その製造方法、及びそれを用いた親水性・疎水性熱可逆型材料の提供である。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式

## 【0006】

## 【化3】

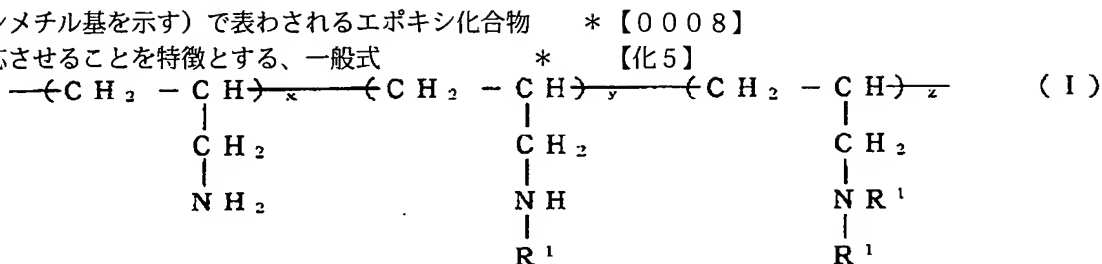


## 【0007】

## 【化4】

50 （ただし、 $\text{R}^2$  は、炭素数1～8のアルキル基またはア

ルコキシメチル基を示す) で表わされるエポキシ化合物とを反応させることを特徴とする、一般式

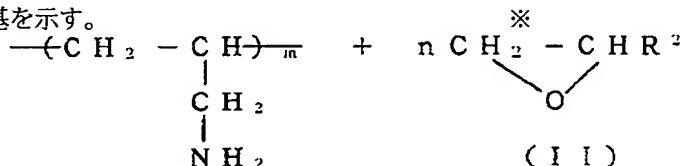


【式中、 $\text{R}^1$  は  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^2$  を示し(ただし、 $\text{R}^2$  は、炭素数1~8のアルキル基またはアルコキシメチル基を示す)、 $x$  は  $0 \leq x < 1$  を示し、 $y$  は  $0 \leq y \leq 1$  を示し、 $z$  は  $0 \leq z \leq 1$  を示し、 $x, y, z$  はそれぞれの構成単位のマール分率を示し、 $y$  と  $z$  が共に0であることはない]を主要構成成分として含むポリアリルアミン誘導体の製造方法である。

【0009】さらにまた、本発明は、上記のポリアリルアミン誘導体と、水とを含む親水性・疎水性熱可逆型材料である。なお、本明細書において、親水性・疎水性熱可逆型材料とは、相転移温度より低温域では溶液状態であり、かつ、相転移温度より高温域ではエマルジョン状態にあるものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のポリアリルアミン誘導体は、前記の式(1)で示されるが、ポリアリルアミンの  $\text{NH}_2$  の一部または全部が  $\text{NHR}^1$  または  $\text{NR}^1_2$  に置換されていることに特徴がある。置換基  $\text{R}^1$  は、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^2$  で示される。ここで、 $\text{R}^2$  は、炭素数1~8のアルキル基または炭素数1~8のアルコキシメチル基を示す。



$\text{H}_2\text{O}$

(1)

(ただし、式中、 $m$  は5以上の整数を示し、 $\text{R}^2$  は炭素数1~8のアルキル基またはアルコキシメチル基を示し、 $n$  はポリアリルアミンのモノマー単位に対し200モル%以下を示す)。

【0014】この方法では、特別な後処理をすることなく、また、特に副生成物を生成することなく、ポリアリルアミン水溶液と式(11)で示されるエポキシ化合物とから、簡単に、本発明のポリアリルアミン誘導体と、水との混合物である親水性・疎水性熱可逆型材料が製造できる。したがって、ポリアリルアミン誘導体を、親水性・疎水性熱可逆型材料のために製造するときは、単に市販されている2つの試薬を混合し、得られる混合物を20~60℃の状態にし、特別な後処理をすることなく、そ

\*【0008】

【化5】

※【0011】前記の式(1)で、ポリアリルアミン誘導体の構成単位のマール分率  $x, y, z$  は、 $x$  は  $0 \leq x < 1$  であり、 $y$  は  $0 \leq y \leq 1$  であり、 $z$  は  $0 \leq z \leq 1$  であり、かつ、 $y$  と  $z$  が共に0であることはないが、通常、 $x + y + z = 1$  の関係にある。また、ポリアリルアミン誘導体を親水性・疎水性熱可逆型材料に使用するとき、ポリアリルアミン誘導体の水溶性を押さえて低温域で相転移が起こりやすくするため、ポリアリルアミン誘導体中のアリルアミン構成単位のマール分率  $x$  の範囲は、0~0.95の範囲が好ましく、0~0.85の範囲がさらに好ましい。

【0012】本発明のポリアリルアミン誘導体は、例えば、ポリアリルアミンの水溶液に、ポリアリルアミンのモノマー単位に対し好ましくは200モル%以下、さらに好ましくは5~200モル%、特に好ましくは15~200モル%の特定のエポキシ化合物を、20~60℃で加えてさらに反応させるだけで、簡単に製造できる。これを下記の化学反応式で示す。

【0013】

【化6】

のまま、親水性・疎水性熱可逆型材料となるので、この方法は、好ましい。

【0015】原料のポリアリルアミンの重合度  $m$  は、通常5以上であり、好ましくは10~5000である。原料のポリアリルアミンはフリータイプが好ましい。フリータイプとしては、既知のポリアリルアミンの付加塩、好ましくはその塩酸塩を、アルカリで中和した後、副生する中和塩を透析により除去したものを使用することができる。また、フリータイプのポリアリルアミンとしては、市販の分子量約1万の15%ポリアリルアミン水溶液(日東紡績(株)製PAA-15)、分子量約1万の10%ポリアリルアミン水溶液(日東紡績(株)製PAA-10C)、分子量約1万の20%ポリアリルアミン

水溶液（日東紡績（株）製 PAA-L）、分子量約 10 万の 20% ポリアリルアミン水溶液（日東紡績（株）製 PAA-H）等をそのまま、使用しても良い。本発明の材料を製造する際、原料のポリアリルアミンは、濃度として、例えば、1~70% で用いることができる。なお、本明細書では、濃度に用いた% は、特に記載しない限り、重量% を表わすものとする。

【0016】原料のエポキシ化合物は、一般的には、前記の式（I I）により表わされるが、1, 2-エポキシプロパン、1, 2-エポキシ-*n*-ブタン、1, 2-エポキシ-*n*-ペンタン、1, 2-エポキシ-*n*-ヘキサン、1, 2-エポキシ-*n*-ヘプタン、1, 2-エポキシ-*n*-オクタン、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、*n*-プロピルグリシジルエーテル、*i*s-o-プロピルグリシジルエーテル、*n*-ブチルグリシジルエーテル、*n*-ペンチルグリシジルエーテルを例示できる。原料のエポキシ化合物（I I）の使用量は、ポリアリルアミンのモノマー単位に対し好ましくは 200 モル% 以下、より好ましくは 5~200 モル%、さらに好ましくは 15~200 モル% である。

【0017】ポリアリルアミンとエポキシ化合物（I I）との反応に使用する溶媒は、水が好ましい。ポリアリルアミン誘導体を親水性・疎水性熱可逆型材料に使用する場合、反応終了後、そのまま、特別な後処理をすることなしに、目的のポリアリルアミン誘導体と水との混合物からなる親水性・疎水性熱可逆型材料が得られるからである。

【0018】ポリアリルアミンとエポキシ化合物（I I）との反応の反応温度は、通常 20~60℃、好ましくは 30~50℃ である。また、反応時間は、反応条件により異なるが、通常 0.5 時間~24 時間で終了することができる。

【0019】本発明のポリアリルアミン誘導体を親水性・疎水性熱可逆型材料に使用するとき、ポリアリルアミン誘導体の濃度を、溶解性及び使用目的によって変えることができるが、一般的には 0.01~80%、好ましくは 0.05~50%、特に好ましくは 0.1~30% で用いることができる。

【0020】本発明においては、親水性・疎水性熱可逆型材料は、食塩等の塩その他の必要な添加剤を加えて相転移温度を変化させることができる。また、本発明の親水性・疎水性熱可逆型材料は、感温性を示す範囲内であれば、エタノール等の、水溶性の有機溶媒を加えても良い。

【0021】本発明のポリアリルアミン誘導体を親水性・疎水性熱可逆型材料として使用する際は、その相転移温度は、重合体の種類、水溶液の濃度、存在する塩の種類と量、その他の条件により変化させることができる。すなわち、ポリアリルアミン誘導体の濃度、添加する食塩濃度、pH の変化によって相転移の発現を調節するこ

とができる。しかし、水のない状態では、ポリアリルアミン誘導体は、通常、可逆的な相転移を示さない。また、酸性溶液中では、ポリアリルアミン誘導体の水溶性が上昇するため、温度を上昇させてもエマルジョンになりにくく、その相転移を発現しにくい。

【0022】また、温度と透過率との関係曲線からは、従来知られているアリルアミン系重合体の親水性・疎水性熱可逆材料に比べ、本発明のポリアリルアミン誘導体を親水性・疎水性熱可逆型材料に使用すると、相転移が狭い温度範囲で起こりやすい特徴を有するので、使いやす

【0023】本発明のポリアリルアミン誘導体は、アミノ基を有する重合体を含有するので水溶液中では塩基性を示す。したがって、本発明のポリアリルアミン誘導体を親水性・疎水性熱可逆型材料として使用すると、該材料は、温度に感応するばかりでなく、pH にも感応することができる。すなわち、該材料は、酸性にすると温度に関係なく液体で透明になりやすく、塩基性にすると親水性・疎水性熱可逆型材料となる。そのため、該材料は、親水性・疎水性熱可逆型材料であり、かつ、pH 可逆型材料である。

【0024】このような特徴を有する親水性・疎水性熱可逆型材料は、その物質相の温度可逆性を利用して、各種機能材料に使うことができる。例えば、該材料は、温度が高くなると遮光し温度が低くなると透過するという特徴を持つ遮光材料に使用し得る。また、温度依存性水溶性接着剤や被覆材料などにも広範囲に使用し得る。

【0025】本発明のポリアリルアミン誘導体と、水との混合物が、親水性・疎水性熱可逆型材料となりうる理由は、ポリマーへの水和水の存在の有無により、ポリマー分子のコイル/グロビュール変換が起こるためと考えられる。すなわち、このポリアリルアミン誘導体は、系の温度を上昇させると、相転移温度を境にコイル型構造からグロビュール（糸まり）構造に変換すると考えられる。

【0026】このような変換が起こる理由としては、水和水が、低温域ではポリマー中の OH 基またはアミノ基に水素結合をするのに対し、高温域では水和水が脱離し、その脱離に伴う系のエントロピーの上昇を、ポリマー鎖が収縮することにより補償できるためと考えられる。また、相転移温度より高温域では、絡み合った高分子鎖が疎水性相互作用によりさらに会合し、また、グロビュール同士が凝集するなどして、系の透過率が低下してエマルジョンになりやすいためと考えられる。本発明では、種々の条件で相転移温度等の転移状態が異なる。

【0027】

【実施例】

実施例 1 ポリアリルアミン誘導体（式 I で  $R^2$  が  $CH_2OCH_2CH_3$ 、 $x=0$ 、 $y=0.6$ 、 $z=0.4$ ）の製造

ポリアリルアミン水溶液（日東紡績（株）製，PAA-10C）を14.82%ポリアリルアミン水溶液に調製し、それから192.65g（ポリアリルアミンのモノマー単位で0.5モル）を取り出し、300mlセパラブルフラスコに入れ攪拌し、約40℃に維持しながら、それにエチルグリシジルエーテル（東京化成（株））0.70モル（ポリアリルアミンのモノマー単位に対し140モル%）を少しずつ加えた。その後、同温度で反応混合物を5.5時間攪拌することにより、ポリアリルアミン誘導体（式Iで、 $R^2$ が $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ， $x=0$ ， $y=0.6$ ， $z=0.4$ ）と水との混合物を得た。

【0028】つぎに、その混合物に、ポリアリルアミン誘導体のモノマー単位に対して120モル%の塩酸を加えた後、アセトン中に再沈させた。この沈殿した白色沈殿物をろ別し、乾燥剤として五酸化二リンを用いてその沈殿物を真空乾燥することにより、ポリアリルアミン誘導体（式Iで、 $R^2$ が $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ， $x=0$ ， $y=0.6$ ， $z=0.4$ ）の塩酸塩を得た。この塩酸塩の元素分析の結果は、C：50.08%，H：9.52%，N：6.11%であった。これらの値は、ポリアリルアミン誘導体（式Iで、 $R^2$ が $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ， $x=0$ ， $y=0.6$ ， $z=0.4$ ）の塩酸塩の理論値C：50.36%，H：9.35%，N：6.23%と一致した。図1にこの塩酸塩のIRスペクトルを示

した。1120 $\text{cm}^{-1}$ に脂肪族エーテルのC-O-Cの逆対称伸縮振動に基づく吸収が確認された。

#### 【0029】実施例2～21 親水性・疎水性熱可逆型材料の製造とその相転移の確認

ポリアリルアミン水溶液（日東紡績（株）製，PAA-10C）を14.82%ポリアリルアミン水溶液に調製し、それから192.65g（アリルアミンのモノマー単位で0.5モル）を取り出し、300mlセパラブルフラスコに入れ攪拌し、約40℃に維持しながら、それに表1記載のエポキシ化合物を少しずつ加えた。その後、同温で反応混合物を5.5時間攪拌することにより、ポリアリルアミン誘導体と水との混合物を得た。その混合物を、そのまま、親水性・疎水性熱可逆型材料として用い、以下のようにして相転移を確認した。

【0030】その混合物が約40℃で白濁しているときは、その混合物を氷水等でゆっくり冷却していき、白濁状態から溶液状態に変化するときの温度を透明化温度として求めた。また、混合物が約40℃で透明になっているときは、ゆっくり加熱していき、溶液状態から白濁状態に変化するときの温度を透明化温度として求めた。これらの結果を表1に示す。いずれも、これらの材料に対して相転移を確認した。

【0031】

【表1】

表 1. 親水性・疎水性熱可逆型材料の透明化温度

	エポキシ化合物 (II) 中の R <sup>2</sup>	ポリアリルアミン のモノマー単位に 対するエポキシ化 合物 (II) のモル %	ポリアリルアミン 誘導体 (I) のモ ル分率			親水性・疎水 性熱可逆型材 料の透明化温 度 (°C)
			x	y	z	
実施例 2	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	80	0.2	0.8	0	31
実施例 3	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	120	0	0.8	0.2	5
実施例 4	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	30	0.7	0.3	0	43
実施例 5	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	50	0.5	0.5	0	10
実施例 6	CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	130	0	0.7	0.3	48
実施例 7	CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	140	0	0.6	0.4	47
実施例 8	CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	160	0	0.4	0.6	39. 5
実施例 9	CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	180	0	0.2	0.8	35
実施例 10	CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	200	0	0	1.0	11
実施例 11	CH <sub>2</sub> OCH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	70	0.3	0.7	0	38
実施例 12	CH <sub>2</sub> OCH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	75	0.25	0.75	0	38
実施例 13	CH <sub>2</sub> OCH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	80	0.2	0.8	0	36
実施例 14	CH <sub>2</sub> OCH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	85	0.15	0.85	0	34
実施例 15	CH <sub>2</sub> OCH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	90	0.1	0.9	0	31
実施例 16	CH <sub>2</sub> OCH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100	0	1.0	0	25
実施例 17	CH <sub>2</sub> OCH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	110	0	0.9	0.1	3. 5
実施例 18	CH <sub>2</sub> O (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	30	0.7	0.3	0	24
実施例 19	CH <sub>2</sub> O (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	35	0.65	0.35	0	15
実施例 20	CH <sub>2</sub> O (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	40	0.6	0.4	0	16
実施例 21	CH <sub>2</sub> O (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	45	0.55	0.45	0	5. 5

【0032】実施例 22～29 ポリアリルアミン誘導体水溶液を 5%または 10%含む親水性・疎水性熱可逆型材料の製造

実施例 2～21 で製造した親水性・疎水性熱可逆型材料から、表 2 に示すポリアリルアミン誘導体を含む材料を選び、それを水で希釈することにより、ポリアリルアミン誘導体を 5%または 10%含む親水性・疎水性熱可逆型材料を製造した。

【0033】(熱可逆型材料の相転移温度の測定) 実施例 22～29 で製造した親水性・疎水性熱可逆型材料を分光光度計のセルに入れて循環水によりセルの温度を変

30

化させてゆき 500 nm での透過率を測定した。昇温または降温は 1 分間に 1℃ずつ変化させた。その結果を温度-透過率曲線として図 2～図 6 に示す。その結果、この親水性・疎水性熱可逆型材料は、狭い温度範囲で透過率の変化が起こることが判明した。さらに、水溶液のときの透過率の 1/2 の透過率になる温度を、温度-透過率曲線から読み取ることにより親水性・疎水性熱可逆型材料の相転移温度を求めた。その結果を表 2 に示す。なお、表 2 で PAA はポリアリルアミンを意味する。

【0034】

【表 2】

表 2. 親水性・疎水性熱可逆型材料の相転移温度

	エポキシ化合物 (II) 中の R <sup>2</sup>	PAA のモノ マー単位に 対するエポキシ 化合物 (II) のモル%	ポリアリル アミン誘導 体 (I) のモ ル分率			ポリアリル アミン誘導 体 (I) の 濃度 (%)	親水性・疎水 性熱可逆型材 料の相転移温 度 (°C)	
			x	y	z		昇温	降温
実施例 22	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	80	0.2	0.8	0	10	31.8	30.2
実施例 23	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	30	0.7	0.3	0	10	52.7	49.3
実施例 24	CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	140	0	0.6	0.4	10	48.1	44.8
実施例 25	CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	200	0	0	1	10	30.2	32.9
実施例 26	CH <sub>2</sub> OCH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	70	0.3	0.7	0	10	44.0	41.3
実施例 27	CH <sub>2</sub> OCH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	110	0	0.9	0.1	10	25.4	24.7
実施例 28	CH <sub>2</sub> O (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	30	0.7	0.3	0	5	37.4	35.6
実施例 29	CH <sub>2</sub> O (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	40	0.6	0.4	0	5	14.7	15.3

## 【0035】

【発明の効果】本発明のポリアリルアミン誘導体は、ポリアリルアミンと比べて異なる性質を有する新規なポリアリルアミン誘導体である。本発明のポリアリルアミン誘導体を親水性・疎水性熱可逆型材料として用いると、該材料は、用いるポリアリルアミン誘導体の種類、置換基の割合、ポリアリルアミン誘導体の濃度、pH の変化により、相転移の発現を調節することができる。該材料は、相転移が狭い温度範囲で起こりやすいので、相転移温度付近では温度に鋭敏に反応する。また、該材料は、水中で塩基性を有するという特徴を持つ。加えて、本発明のポリアリルアミン誘導体を親水性・疎水性熱可逆型材料として用いる際は、ポリアリルアミンに特定のエポキシ化合物を加えて 20～60℃にするだけで、副生成物なく簡単に、該材料を製造できるという特徴を有する。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 で製造したポリアリルアミン誘導体（式 I で R<sup>2</sup> が CH<sub>2</sub> OCH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>、x=0、y=0.6、z=0.4）の塩酸塩の IR スペクトルを示す。縦軸に透過率（%）、横軸に波数（cm<sup>-1</sup>）を示す。

【図 2】実施例 22 で製造したポリアリルアミン誘導体（式 I で R<sup>2</sup> が CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>、x=0.2、y=0.8、z=0）を 10% 含む親水性・疎水性熱可逆型材料の温度-透過率曲線を示す。縦軸に透過率（%）、横軸に温度（°C）を示す。

【図 3】実施例 23 で製造したポリアリルアミン誘導体

（式 I で R<sup>2</sup> が (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>、x=0.7、y=0.3、z=0）を 10% 含む親水性・疎水性熱可逆型材料の温度-透過率曲線を示す。縦軸に透過率（%）、横軸に温度（°C）を示す。

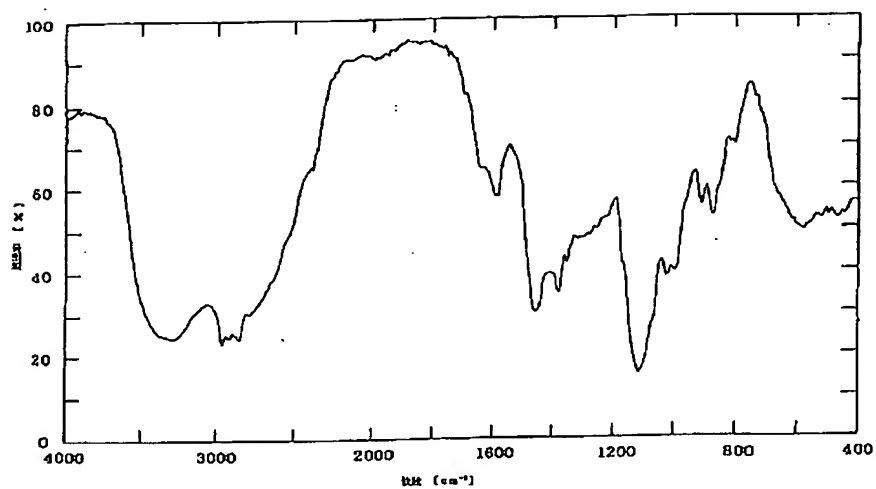
【図 4】実施例 24 で製造したポリアリルアミン誘導体（式 I で R<sup>2</sup> が CH<sub>2</sub> OCH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>、x=0、y=0.6、z=0.4）を 10% 含む親水性・疎水性熱可逆型材料及び実施例 25 で製造したポリアリルアミン誘導体（式 I で R<sup>2</sup> が CH<sub>2</sub> OCH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>、x=0、y=0、z=1）を 10% 含む親水性・疎水性熱可逆型材料の温度-透過率曲線を示す。縦軸に透過率（%）、横軸に温度（°C）を示す。

【図 5】実施例 26 で製造したポリアリルアミン誘導体（式 I で R<sup>2</sup> が CH<sub>2</sub> OCH (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、x=0.3、y=0.7、z=0）を 10% 含む親水性・疎水性熱可逆型材料及び実施例 27 で製造したポリアリルアミン誘導体（式 I で R<sup>2</sup> が CH<sub>2</sub> OCH (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、x=0、y=0.9、z=0.1）を 10% 含む親水性・疎水性熱可逆型材料の温度-透過率曲線を示す。縦軸に透過率（%）、横軸に温度（°C）を示す。

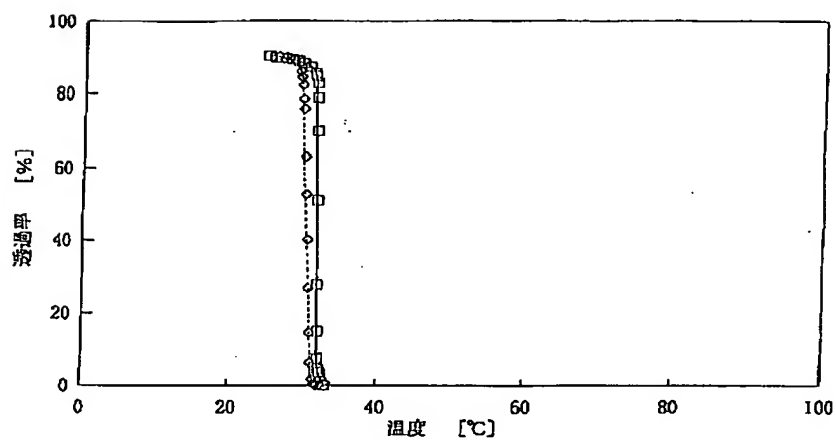
【図 6】実施例 28 で製造したポリアリルアミン誘導体（式 I で R<sup>2</sup> が CH<sub>2</sub> O (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>、x=0.7、y=0.3、z=0）を 5% 含む親水性・疎水性熱可逆型材料及び実施例 29 で製造したポリアリルアミン誘導体（式 I で R<sup>2</sup> が CH<sub>2</sub> O (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>、x=0.6、y=0.4、z=0）を 5% 含む親水性・疎水性熱可逆型材料の温度-透過率曲線を示す。縦軸に透過率（%）、横軸に温度（°C）を示す。



【図 1】

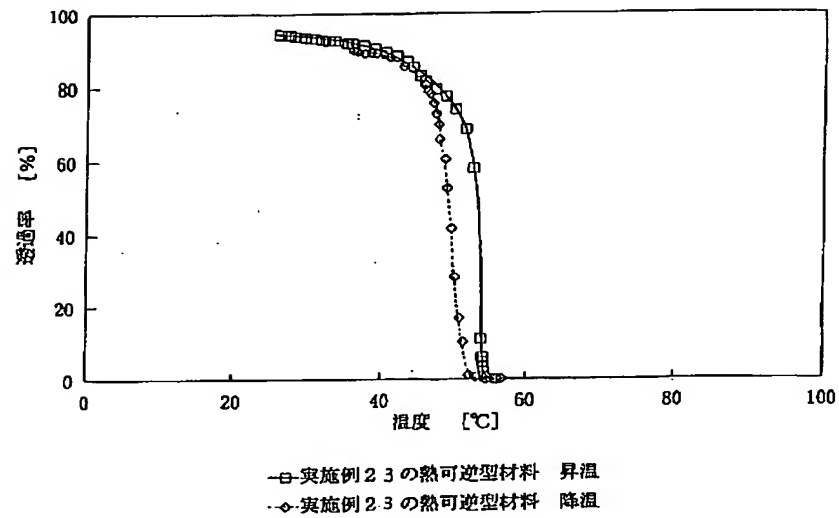


【図 2】

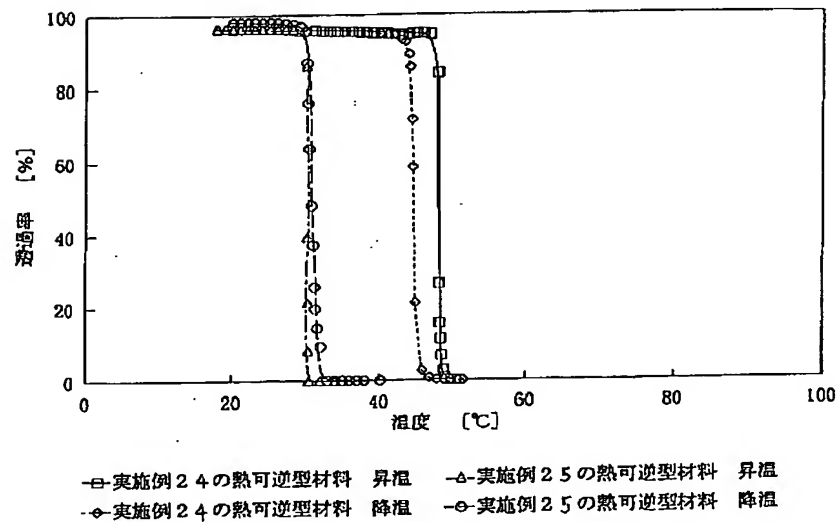


—□— 実施例 22 の熱可逆型材料 昇温  
 -○- 実施例 22 の熱可逆型材料 降温

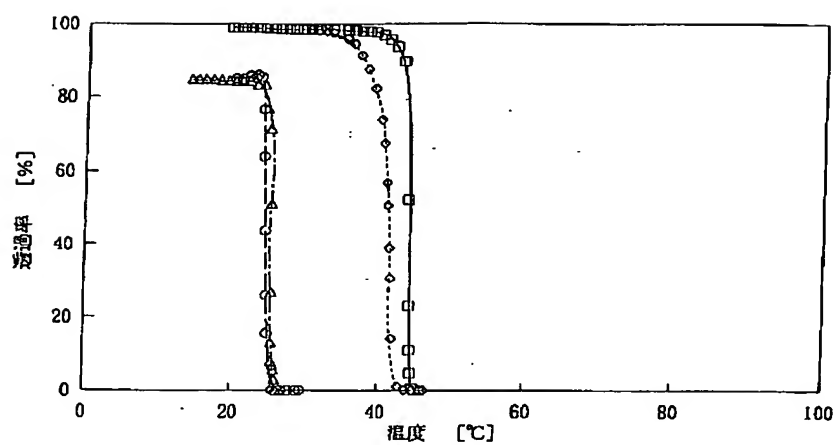
【図 3】



【図 4】

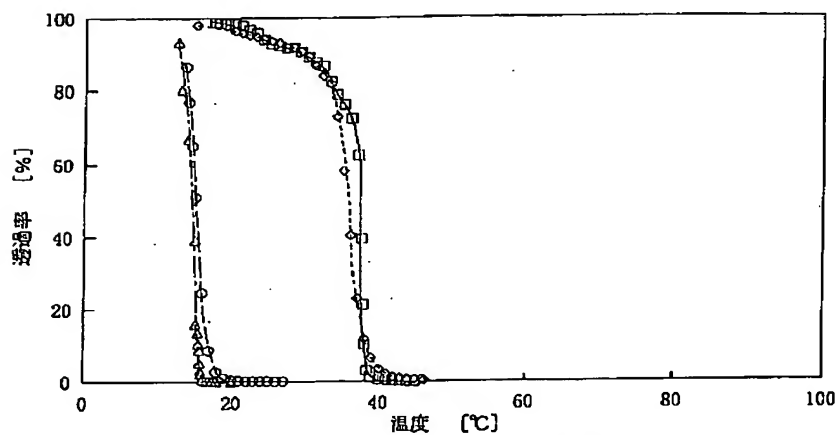


【図 5】



—□— 実施例 26 の熱可逆型材料 昇温      —△— 実施例 27 の熱可逆型材料 昇温  
 —◇— 実施例 26 の熱可逆型材料 降温      —○— 実施例 27 の熱可逆型材料 降温

【図 6】



—□— 実施例 28 の熱可逆型材料 昇温      —△— 実施例 29 の熱可逆型材料 昇温  
 —◇— 実施例 28 の熱可逆型材料 降温      —○— 実施例 29 の熱可逆型材料 降温

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成16年7月8日(2004.7.8)

【公開番号】特開平11-21321

【公開日】平成11年1月26日(1999.1.26)

【出願番号】特願平9-187236

【国際特許分類第7版】

C O 8 F 226/02

C O 8 F 8/00

C O 9 K 3/18

C O 9 K 9/02

【F I】

C O 8 F 226/02

C O 8 F 8/00

C O 9 K 3/18 1 0 1

C O 9 K 9/02 C

【手続補正書】

【提出日】平成15年5月16日(2003.5.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

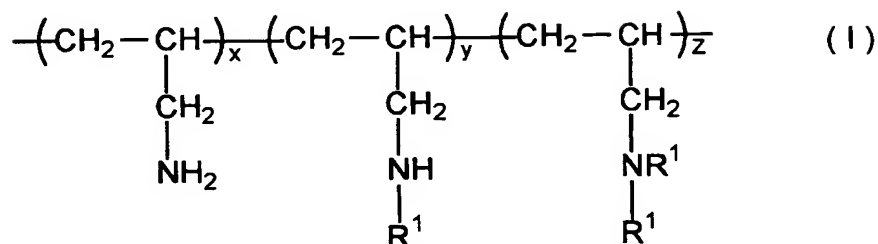
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式

【化1】

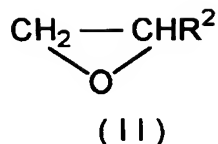


〔式中、 $\text{R}^1$  は  $\text{---CH}_2\text{---CH}(\text{---OH})\text{R}^2$  を示し(ただし、 $\text{R}^2$  は、炭素数1～8のアルキル基またはアルコキシメチル基を示す)、 $x$  は  $0 \leq x < 1$  を示し、 $y$  は  $0 \leq y \leq 1$  を示し、 $z$  は  $0 \leq z \leq 1$  を示し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  はそれぞれの構成単位のモル分率を示し、 $y$  と  $z$  が共に0であることはない〕を主要構成成分として含むポリアリルアミン誘導体。

【請求項2】

ポリアリルアミンと、一般式

## 【化 2】



(ただし、 $R^2$  は、炭素数 1～8 のアルキル基またはアルコキシメチル基を示す) で表わされるエポキシ化合物とを反応させることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリアリルアミン誘導体の製造方法。

## 【請求項 3】

反応する際の溶媒が水である請求項 2 に記載の製造方法。

## 【請求項 4】

請求項 1 に記載のポリアリルアミン誘導体と、水とを含む親水性・疎水性熱可逆型材料。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

## 【実施例】

## 実施例 1

ポリアリルアミン誘導体 (式 I で  $R^2$  が  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $x=0$ ,  $y=0.6$ ,  $z=0.4$ ) の製造

ポリアリルアミン水溶液 (日東紡績 (株) 製, PAA-10C) を 14.82% ポリアリルアミン水溶液に調製し、それから 192.65 g (ポリアリルアミンのモノマー単位で 0.5 モル) を取り出し、300 ml セパラブルフラスコに入れ攪拌し、約 40℃ に維持しながら、それにエチルグリシジルエーテル (東京化成 (株)) 0.70 モル (ポリアリルアミンのモノマー単位に対し 140 モル%) を少しずつ加えた。その後、同温度で反応混合物を 5.5 時間攪拌することにより、ポリアリルアミン誘導体 (式 I で、 $R^2$  が  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $x=0$ ,  $y=0.6$ ,  $z=0.4$ ) と水との混合物を得た。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**